

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP 99/9005

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 28 DEC 1999

WIPO	PCT
------	-----

ESU

Bescheinigung

"Mittel zur Färbung von Fasern"

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole A 61 K und D 06 P der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 17. November 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Runy

Weihmayer

Stenzeichen: 198 56 342.6

A 9161

06 90
11/98

Figure 1

Beschreibung

Mittel zur Färbung von Fasern

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mittel zur Färbung von Fasern, insbesondere Keratinfasern (z.B. menschlichen Haaren), das aromatische Enamine und Carbonylverbindungen enthält, sowie ein Verfahren zum Färben von Fasern, insbesondere Keratinfasern.

Haarfärbemittel werden je nach zu färbender Ausgangshaarfarbe und gewünschtem Endresultat hauptsächlich in den Bereich der Oxidationsfärbemittel oder der Tönungen unterteilt.

Oxidationshaarfarben eignen sich hervorragend für die Abdeckung von höheren Grauantteilen, hierbei werden die bei einem Grauanteil von bis zu 50 % verwendeten Oxidationsfärbemittel in der Regel als oxidative Tönungen bezeichnet, während die bei einem Grauanteil von über 50 % oder zum "Hellerfärben" verwendeten Oxidationsfärbemittel in der Regel als sogenannte oxidative Farben bezeichnet werden.

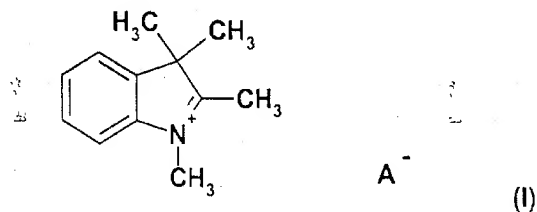
Direktziehende Farbstoffe sind hauptsächlich in nicht-oxidativen Färbemitteln (sogenannten Tönungsmitteln) enthalten. Einige direktziehende Farbstoffe wie z. B. die Nitrofarbstoffe, können aufgrund ihrer geringen Größe in das Haar eindringen und es - zumindestens in den äußeren Bereichen - direkt anfärben. Derartige Tönungen sind sehr haarschonend und überstehen in der Regel 6 bis 8 Haarwäschen.

Direktziehende Farbstoffe, insbesondere Nitrofarbstoffe, werden ebenfalls häufig in oxidativen Färbemitteln zur Erzeugung bestimmter Nuancen beziehungsweise zur Intensivierung der Farbe eingesetzt.

Es ist bekannt, daß oxidativ im Haar erzeugte farbige Polymere im allgemeinen sehr haltbar gegen äußere Einflüsse wie Wasser, Shampoo oder Licht sind. Je nach Färbetechnik sind sie so fest verankert, daß sie bis zum nächsten Haarschnitt im Haar verbleiben. Die Verwendung von Wasserstoffperoxid - insbesondere im alkalischen Milieu - wirkt sich allerdings nachteilig auf die Haarstruktur aus.

Es besteht daher ein großer Bedarf für Färbemittel, die unter milden Bedingungen sowohl intensive als auch schonende Färbungen mit einer breiten Nuancenpalette ermöglichen.

Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, daß diese Aufgabe in hervorragender Weise durch den Einsatz eines Mittels zur Färbung von Fasern, insbesondere Keratinfasern, wie zum Beispiel menschlichen Haaren, gelöst wird, das durch Vermischen zweier Komponenten erhalten wird, wobei die eine Komponente (Komponente (b)) mindestens eine Carbonylverbindung, insbesondere eine Aldehydverbindung, enthält und die andere Komponente (Komponente (a)) ein 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-Salz der Formel (I) enthält,



in der A' gleich Chlorid oder Bromid ist.

Als bevorzugte Carbonylverbindung sind insbesondere Vanillin, (4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd), Isovanillin (3-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyd), 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxybenzaldehyd, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-Dimethylamino-zimtaldehyd, 2-Hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 4-Dimethylamino-1-naphthaldehyd, 4'-Hydroxy-biphenyl-1-carbaldehyd, 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd, 2,4-Dihydroxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, 2,5-Dihydroxybenzaldehyd, 2,3,4-Trihydroxybenzaldehyd, 3,4,5-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4,6-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4-Dimethoxybenzaldehyd, 2,3-Dimethoxybenzaldehyd, 2,5-Dimethoxybenzaldehyd, 3,5-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxybenzaldehyd, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd, Indol-3-carbaldehyd, Benzol-1,4-dicarbaldehyd, 4-Ethoxybenzaldehyd, 2-Methyl-1,4-naphthochinon, 4-Carboxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-3-methoxyzimtaldehyd, 3-Methoxy-4-(1-pyrrolidinyl)-benzaldehyd, 4-Diethylamino-3-methoxybenzaldehyd, 2-Nitrobenzaldehyd, 3-Nitrobenzaldehyd, 4-Nitrobenzaldehyd und 3,5-Dimethoxy-4-hydroxyzimtaldehyd zu nennen

Das 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-Salz der Formel (I) und die Carbonylverbindung werden bis kurz vor der Anwendung voneinander getrennt aufbewahrt. Das erfindungsgemäße Färbemittel besteht in der Regel aus einer Mischung der Komponenten (a) und (b), nämlich einer Farbträgermasse (a), welche das 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-Salz der Formel (I) und gegebenenfalls direktziehende Farbstoffe enthält, und einer weiteren Farbträgermasse (b), welche die Carbonylverbindung und

gegebenenfalls direktziehende Farbstoffe enthält. Diese beiden Komponenten werden unmittelbar vor der Anwendung zu einem gebrauchsfertigen Färbemittel vermischt und sodann auf die zu färbende Faser aufgetragen.

Das 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-Salz der Formel (I) und die Carbonylverbindungen sind in der jeweiligen Farbträgermasse (Komponente (a) bzw. Komponente (b)) jeweils in einer Gesamtmenge von etwa 0,02 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gewichtsprozent, enthalten, wobei in dem durch Vermischen der Komponenten (a) und (b) erhaltenen gebrauchsfertigen Färbemittel das 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-Salz der Formel (I) beziehungsweise die Carbonylverbindung jeweils in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten ist.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel gegebenenfalls zusätzlich direktziehende Farbstoffe enthalten, beispielsweise 1,4-Bis[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-benzol (HC Blue No. 2), 1-Amino-3-methyl-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-6-nitrobenzol (HC Violet No. 1), 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 12), 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-methoxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 11), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[methyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 10), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 9),

1-(3-Hydroxypropylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Violet No. 2), 1-Methylamino-4-[methyl-(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 6), 2-((4-Amino-2-nitrophenyl)amino)-5-dimethylamino-benzoesäure (HC Blue No. 13), 1-(2-Aminoethylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 1-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 7), 2-Amino-4,6-dinitro-phenol, 4-Amino-2-nitro-diphenylamin (HC Red No. 1), 1-Amino-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Red No. 13), 1-Amino-5-chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 4-Amino-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 3), 4-((2-Hydroxyethyl)methylamino)-1-(methylamino)-2-nitrobenzol, 1-Amino-4-((2,3-dihydroxypropyl)amino)-5-methyl-2-nitrobenzol, 1-Amino-4-(methylamino)-2-nitrobenzol, 4-Amino-2-nitro-1-((prop-2-en-1-yl)amino)-benzol, 4-Amino-3-nitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitrophenol 1-[(2-Aminoethyl)amino]-4-(2-hydroxyethoxy)-2-nitrobenzol (HC Orange No. 2), 4-(2,3-Dihydroxypropoxy)-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Orange No. 3), 1-Amino-5-chlor-4-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 10), 5-Chlor-1,4-[di(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 11), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,6-dinitro-phenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure, 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]-benzoesäure, 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-3-nitrophenol, 2,5-Diamino-6-nitropyridin, 6-Amino-3-((2-hydroxyethyl)amino)-2-nitropyridin, 3-Amino-6-((2-hydroxyethyl)amino)-2-nitropyridin, 3-Amino-6-(ethylamino)-2-nitropyridin, 3-((2-Hydroxyethyl)amino)-6-(methylamino)-2-nitropyridin, 3-Amino-6-(methylamino)-2-nitropyridin, 6-(Ethylamino)-3-((2-hydroxyethyl)amino)-2-nitropyridin,

1,2,3,4-Tetrahydro-6-nitrochinoxalin, 7-Amino-3,4-dihydro-6-nitro-2H-1,4-benzoxazin (HC Red No. 14), 1-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 5), 1-(2-Hydroxyethoxy)-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 4), 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Yellow No. 2), 2-(Di(2-hydroxyethyl)amino)-5-nitrophenol, 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1-methoxy-5-nitrobenzol, 2-Amino-3-nitrophenol, 1-(2-Hydroxyethoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2,3-(Dihydroxypropoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-5-nitrophenol (HC Yellow No. 11), 3-[(2-Aminoethyl)amino]-1-methoxy-4-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Yellow No. 9), 1-[(2-Ureidoethyl)amino]-4-nitrobenzol, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 6), 1-Chlor-2,4-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 10), 1-Amino-4-[(2-aminoethyl)amino]-5-methyl-2-nitrobenzol, 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-methylbenzol, 1-Chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-3-nitrobenzol (HC Yellow No. 12), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethylbenzol (HC Yellow No. 13), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzonitril (HC Yellow No. 14), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzamid (HC Yellow No. 15), 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methyl-1-nitrobenzol, 4-Chlor-3-[(2-hydroxyethyl)amino]-1-nitrobenzol, 1,4-Di[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-9,10-anthrachinon, 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon (CI61505, Disperse Blue No. 3), 2-[(2-Aminoethyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Orange No. 5), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon, 1-[(3-Aminopropyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon (HC Blue No. 8), 1-[(3-Aminopropyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Red No. 8), 1,4-Diamino-2-methoxy-9,10-anthrachinon (CI62015, Disperse Red No. 11, Solvent

Violet No. 26), 1,4-Dihydroxy-5,8-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-9,10-anthrachinon (CI62500, Disperse Blue No. 7, Solvent Blue No. 69), 9-(Dimethylamino)-benzo[a]phenoxazin-7-ium-chlorid (CI51175; Basic Blue No. 6), Di[4-(diethylamino)phenyl][4-(ethylamino)naphthyl]carbenium-chlorid (CI42595; Basic Blue No. 7), Di-(4-(dimethylamino)phenyl)-(4-(methyl-phenylamino)naphthalin-1-yl)carbenium-chlorid (CI42563; Basic Blue No. 8), 3,7-Di(dimethylamino)phenothiazin-5-ium-chlorid (CI52015; Basic Blue No. 9), Di[4-(dimethylamino)phenyl][4-(phenylamino)naphthyl]carbenium-chlorid (CI44045; Basic Blue No. 26), 2-[(4-(Ethyl(2-hydroxyethyl)amino)phenyl)azo]-6-methoxy-3-methyl-benzothiazolium-methylsulfat (CI11154; Basic Blue No. 41), 8-Amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3-(trimethylammonio)phenyl)amino]-1(4H)-naphthalinon-chlorid (CI56059; Basic Blue No. 99), Bis[4-(dimethylamino)phenyl][4-(methylamino)phenyl]carbenium-chlorid (CI42535; Basic Violet No. 1), Tris[4-(dimethylamino)phenyl]carbenium-chlorid (CI42555; Basic Violet No. 3), 2-[3,6-(Diethylamino)dibenzopyranium-9-yl]-benzoesäure-chlorid (CI45170; Basic Violet No. 10), Di(4-aminophenyl)(4-amino-3-methylphenyl)carbenium-chlorid (CI42510; Basic Violet No. 14), 1,3-Bis[(2,4-diamino-5-methylphenyl)azo]-3-methylbenzol (CI21010; Basic Brown No. 4), 1-[(4-Aminophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12250; Basic Brown No. 16), 1-[(4-Amino-2-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (Basic Brown No. 17), 1-[(4-Amino-3-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12251; Basic Brown No. 17), 3,7-Diamino-2,8-dimethyl-5-phenylphenazinium-chlorid (CI50240; Basic Red No. 2), 1,4-Dimethyl-5-[(4-(dimethylamino)phenyl)azo]-1,2,4-triazolium-chlorid (CI11055; Basic Red No. 22), 2-Hydroxy-1-[(2-methoxyphenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-naphthalin-chlorid (CI12245; Basic Red No. 76), 2-[2-((2,4-Dimethoxy-

phenyl)amino)ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium-chlorid (CI48055; Basic Yellow No. 11), 3-Methyl-1-phenyl-4-[(3-(trimethylammonio)-phenyl)azo]-pyrazol-5-on-chlorid (CI12719; Basic Yellow No. 57), Di(4-(dimethylamino)phenyl)iminomethan-hydrochlorid (CI41000; Basic Yellow No. 2), Bis[4-(diethylamino)phenyl]phenylcarbenium-hydrogensulfat (1:1) (CI42040; Basic Green No. 1), Di(4-(dimethylamino)-phenyl)-phenylmethanol (CI42000; Basic Green No. 4), 1-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methyl-4-[(4-nitrophenyl)azo]-benzol (CI11210, Disperse Red No. 17), 4-[(4-Aminophenyl)azo]-1-[di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methylbenzol (HC Yellow No. 7), 2,6-Diamino-3-[(pyridin-3-yl)azo]-pyridin, 2-[(4-(Acetylamino)phenyl)azo]-4-methylphenol (CI11855; Disperse Yellow No. 3), 6-Hydroxy-5-[(4-sulfophenyl)azo]-2-naphthalinsulfonsäure-dinatriumsalz (CI15985; Food Yellow No. 3; FD&C Yellow No. 6), 2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI10316; Acid Yellow No. 1; Food Yellow No. 1), 2-(Indan-1,3-dion-2-yl)chinolin-x,x-sulfonsäure (Gemisch aus Mono- und Disulfonsäure) (CI47005; D&C Yellow No. 10; Food Yellow No. 13; Acid Yellow No. 3), 5-Hydroxy-1-(4-sulfophenyl)-4-[(4-sulfophenyl)azo]pyrazol-3-carbonsäure-trinatriumsalz (CI19140; Food Yellow No. 4; Acid Yellow No. 23), 9-(2-Carboxyphenyl)-6-hydroxy-3H-xanthen-3-on (CI45350; Acid Yellow No. 73; D&C Yellow No. 8), 4-[(4-Amino-3-sulfophenyl)azo]benzolsulfonsäure-dinatriumsalz (CI13015, Acid Yellow No. 9), 5-[(2,4-Dinitrophenyl)amino]-2-phenylamino-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI10385; Acid Orange No. 3), 4-[(2,4-Dihydroxyphenyl)azo]-benzolsulfonsäure-mononatriumsalz (CI14270; Acid Orange No. 6), 4-[(2-Hydroxynaphth-1-yl)azo]-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI15510; Acid Orange No. 7), 4-[(2,4-Dihydroxy-3-[(2,4-dimethylphenyl)azo]phenyl)azo]-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI20170; Acid Orange No. 24), 4-Hydroxy-3-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-1-naphthalin-

sulfonsäure-dinatriumsalz (CI14720; Acid Red No. 14), 6-Hydroxy-5-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,4-naphthalin-disulfonsäure-trinatriumsalz (CI16255; Ponceau 4R; Acid Red No. 18), 3-Hydroxy-4-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-trinatriumsalz (CI16185; Acid Red No. 27), 8-Amino-1-hydroxy-2-(phenylazo)-3,6-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI17200; Acid Red No. 33), 5-(Acetyl-amino)-4-hydroxy-3-[(2-methylphenyl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI18065; Acid Red No. 35), 2-(3-Hydroxy-2,4,5,7-tetraiod-dibenzopyran-6-on-9-yl)-benzoesäure-dinatriumsalz (CI45430; Acid Red No. 51), N-[6-(Diethylamino)-9-(2,4-disulfophenyl)-3H-xanthen-3-yliden]-N-ethyl-ethan ammonium-hydroxid, inneres Salz, Natriumsalz (CI45100; Acid Red No. 52), 8-[(4-(Phenylazo)phenyl)azo]-7-naphthol-1,3-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI27290; Acid Red No. 73), 2',4',5',7'-Tetrabrom-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45380; Acid Red No. 87), 2',4',5',7'-Tetrabrom-4,5,6,7-tetrachlor-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45410; Acid Red No. 92), 3',6'-Dihydroxy-4',5'-diiodospiro-[isobenzofuran-1(3H),9'(9H)-xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45425; Acid Red No. 95), 2-Hydroxy-3-((2-hydroxynaphth-1-yl)azo)-5-nitrobenzol-sulfonsäure-mononatriumsalz (CI15685; Acid Red No. 184), (2-Sulfophenyl)di[4-(ethyl((4-sulfophenyl)methyl)amino)phenyl]-carbenium-dinatriumsalz, betain (CI42090; Acid Blue No. 9; FD&C Blue No. 1), 1,4-Bis[(2-sulfo-4-methylphenyl)amino]-9,10-anthrachinon-dinatriumsalz (CI 61570; Acid Green No. 25), Bis[4-(dimethylamino)-phenyl]-(3,7-disulfo-2-hydroxynaphth-1-yl)carbenium-inneres Salz, mononatriumsalz (CI44090; Food Green No. 4; Acid Green No. 50), Bis[4-(diethylamino)phenyl](2,4-disulfophenyl)carbenium-inneres Salz, Natriumsalz (2:1) (CI42045; Food Blue No. 3; Acid Blue No. 1),

Bis[4-(diethylamino)phenyl](5-hydroxy-2,4-disulfophenyl)carbenium-
 inneres Salz, Calciumsalz (2:1) (CI42051; Acid Blue No. 3), 1-Amino-4-
 (cyclohexylamino)-9,10-anthrachinon-2-sulfonsäure-natriumsalz
 (CI62045; Acid Blue No. 62), 2-(1,3-Dihydro-3-oxo-5-sulfo-2H-indol-2-
 ylidene)-2,3-dihydro-3-oxo-1H-indol-5-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI73015;
 Acid Blue No. 74), 9-(2-Carboxyphenyl)-3-[(2-methylphenyl)amino]-6-[(2-
 methyl-4-sulfophenyl)amino]xanthylum-inneres Salz, mononatriumsalz
 (CI45190; Acid Violet No. 9), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)-
 amino]-9,10-anthrachinon-natriumsalz (CI60730; D&C Violet No. 2; Acid
 Violet No. 43), Bis[3-nitro-4-[(4-phenylamino)-3-sulfo-phenylamino]-
 phenyl]-sulfon (CI10410; Acid Brown No. 13), 5-Amino-4-hydroxy-6-[(4-
 nitrophenyl)azo]-3-(phenylazo)-2,7-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz
 (CI20470; Acid Black No. 1), 3-Hydroxy-4-[(2-hydroxynaphth-1-yl)azo]-7-
 nitro-1-naphthalin-sulfonsäure-chromkomplex (3:2) (CI15711; Acid Black
 No. 52), 3-[(2,4-Dimethyl-5-sulfophenyl)azo]-4-hydroxy-1-naphthalin-
 sulfonsäure-dinatriumsalz (CI14700; Food Red No. 1; Ponceau SX;
 FD&C Red No. 4), 4-(Acetylamino)-5-hydroxy-6-[(7-sulfo-4-[(4-
 sulfophenyl)azo]naphth-1-yl)azo]-1,7-naphthalindisulfonsäure-
 tetranatriumsalz (CI28440; Food Black No. 1), 3-Hydroxy-4-(3-methyl-5-
 oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-4-ylazo)-naphthalin-1-sulfonsäure-
 natriumsalz, Chrom-Komplex (Acid Red No. 195), 4-[(5-[(2-Hydroxy-
 ethyl)amino-1-methyl-1H-pyrazol-4-yl)imino]-4,5-dihydro-5-[(2-hydroxy-
 ethyl)imino]-1-methyl-1H-pyrazol-monosulfat, 5-Hydroxy-1,4-
 naphthochinon (CI75500, Natural Brown No. 7), 2-Hydroxy-1,4-
 naphthochinon (CI75480, Natural Orange No. 6) und 1,2-Dihydro-2-
 (1,3-dihydro-3-oxo-2H-indol-2-yliden)-3H-indol-3-on (CI73000).

Die direktziehenden Farbstoffe können in der Komponente (a) und der Komponente (b) jeweils in einer Gesamtmenge von etwa 0,02 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gewichtsprozent, eingesetzt werden, wobei die Gesamtmenge an direktziehenden Farbstoffen in dem durch Vermischen der Komponenten (a) und (b) erhaltenen gebrauchsfertigen Färbemittel etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, beträgt.

Die Komponente (a) und die Komponente (b) liegen vorzugsweise, ebenso wie das gebrauchsfertige Färbemittel, unabhängig voneinander jeweils in Form einer Lösung, insbesondere einer wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Lösung, einer Creme, eines Gels, einer Emulsion oder eines Aerosolschaumes vor.

Die Komponente (a) und die Komponente (b) können alle für derartige Zubereitungen übliche und bekannte Stoffe enthalten, zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, n-Propanol und Isopropanol oder Glykole wie Glycerin und 1,2-Propandiol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke oder Cellulosederivate, Parfüme, Haarvorbehandlungsmittel, Konditionierer, Haarquellmittel, Konservierungsstoffe, weiterhin Vaseline,

Paraffinöl und Fettsäuren sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothersäure und Betain. Die vorgenannten Stoffe werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent (jeweils bezogen auf die Komponente (a) beziehungsweise die Komponente (b)), die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent (jeweils bezogen auf die Komponente (a) beziehungsweise die Komponente (b)) und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent (jeweils bezogen auf die Komponente (a) beziehungsweise die Komponente (b)).

Der pH-Wert des gebrauchsfertigen Färbemittels stellt sich durch Vermischen der das 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-Salz der Formel (I) enthaltenden -vorzugsweise basischen- Komponente (a) mit der die Carbonylverbindung enthaltenden - vorzugsweise sauren - Komponente (b) ein, und beträgt etwa 3 bis 11, vorzugsweise 5 bis 9.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besitzen die Komponente (a) und/oder die gebrauchsfertige Zubereitung einen pH-Wert von 6 bis 11, wobei der pH-Wert der Komponente (a) gegebenenfalls erst kurz vor dem Vermischen mit der Komponente (b) durch Zusatz einer alkalischen Komponente (c) eingestellt werden kann.

Zur Einstellung des für die Färbung geeigneten pH-Wertes können alkalisierende Mittel wie Alkanolamine, Alkylamine, Alkalihydroxide oder Ammoniumhydroxid und Alkalicarbonat oder Ammoniumcarbonat, vorzugsweise Ammoniumhydroxid, oder Säuren wie Milchsäure,

Essigsäure, Weinsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Zitronensäure, Ascorbinsäure und Borsäure, verwendet werden.

Die beiden Komponenten werden unmittelbar vor der Anwendung vermischt und auf die Faser, beispielsweise Haare, aufgetragen. Je nach gewünschter Farbtiefe läßt man diese Mischung 5 bis 60 Minuten, vorzugsweise 15 bis 30 Minuten, bei einer Temperatur von 20 bis 50 Grad Celsius, insbesondere bei 30 bis 40 Grad Celsius einwirken. Anschließend wird die Faser mit Wasser gespült, gegebenenfalls mit einem Shampoo gewaschen und sodann getrocknet.

Das 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-Salz der Formel (I) und die Carbonylverbindung werden in dem gebrauchsfertigen Färbemittel im allgemeinen in einem äquimolaren Verhältnis eingesetzt. Je nach gewünschtem Farbton kann das 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-Salz der Formel (I) mit einer oder mehreren Carbonylverbindungen vermischt werden, wodurch ein breites Spektrum an verschiedenen Nuancen, insbesondere im Bereich der gelben bis blauvioletten Farbtöne, erzeugt werden kann.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand näher erläutern, ohne ihn auf diese Beispiele zu beschränken.

Beispiele**Beispiele 1.1 bis 1.6: Haarfärbemittel****Verbindung (I) enthaltende Komponente (a)**

1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-Salz der Formel (I)	Mengenangaben gemäß Tabelle 1
6-O-Palmitoyl-L-ascorbinsäure	0,3 g
Cetylstearylalkohol	12,0 g
Laurylethersulfat, 28 %ige wässrige Lösung	10,0 g
Ethanol	23,0 g
Wasser, vollentsalzt	ad 100,0 g

Der Cetylstearylalkohol wird bei 80 °C geschmolzen. Das Laurylethersulfat wird mit 85 % des Ethanols und 95 % des Wassers auf 80 °C erhitzt und zum geschmolzenen Cetylstearylalkohol gegeben und gerührt bis sich eine Creme ergibt. Bei Raumtemperatur wird das 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-Salz der Formel (I), mit dem restlichen Wasser und Alkohol und mit 6-O-Palmitoyl-L-ascorbinsäure versetzt, zugegeben. Der pH-Wert der Creme wird mit 10 %iger wässriger NaOH auf 12,0 eingestellt.

Aldehydhaltige Komponente (b)

Aldehydverbindung	Mengenangaben gemäß Tabelle 1
direktziehender Farbstoff	Mengenangaben gemäß Tabelle 1
Cetylstearylalkohol	12,00 g
Laurylethersulfat 28 %ig	10,00 g
Ethanol	23,0 g
Wasser, vollentsalzt	ad 100,0 g

Der Cetylstearylalkohol wird bei 80 °C geschmolzen. Das Laurylethersulfat wird mit 85 % des Ethanols und 95 % des Wassers auf 80 °C erhitzt und zum geschmolzenen Cetylstearylalkohol gegeben und gerührt bis sich eine Creme ergibt. Bei Raumtemperatur wird der Aldehyd und gegebenenfalls die direktziehenden Farbstoffe, mit dem restlichen Wasser und Alkohol versetzt, zugegeben. Der pH-Wert der Creme wird mit 10 %iger wässriger Milchsäure auf 4,0 eingestellt.

5 g der Komponente (a) werden mit 5 g der Komponente (b) vermischt. Das erhaltene gebrauchsfertige Haarfärbemittel wird auf gebleichte Haare aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit einem Shampoo gewaschen, anschließend mit lauwarmem Wasser gespült und sodann getrocknet.

Tabelle 1: Färbe-Resultate

Nr.	a) Verbindung (I) enthaltende Komponente (a) b) Aldehydhaltige Komponente (b)	Farbton nach dem Färben	Farbmeßwerte		
			L	a	b
1.1	a) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliniumchlorid 2,42 g	intensiv-röt	unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40		
	b) 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd 1,76 g		Nach dem Färben: +25,32; +58,19; +12,67		
1.2	a) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliniumchlorid 2,42 g	intensiv-orange	unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40		
	b) 4-Hydroxybenzaldehyd 1,43 g		Nach dem Färben: +44,34; +73,22; +42,70		
1.3	a) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliniumchlorid 2,42 g	intensiv-gelb	unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40		
	b) 3-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyd 1,76 g		Nach dem Färben: +58,96; +33,01; +66,62		

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Nr.	a) Verbindung (I) enthaltende Komponente (a) b) Aldehydhaltige Komponente (b)	Farbton nach dem Färben	Farbmeßwerte		
			L	a	b
1.4	a) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliniumchlorid 2,42 g	intensiv-rosa	unbehandelte Haare: +83,30;	-0,48;	+10,40
	b) 4-Dimethylaminobenzaldehyd 1,72 g		Nach dem Färben: +45,75;	+77,26;	+0,54
1.5	a) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliniumchlorid 2,42 g	intensiv-weinrot	unbehandelte Haare: +83,30;	-0,48;	+10,40
	b) 3,4-Dihydroxybenzaldehyd 1,59 g		Nach dem Färben: +21,91;	+37,19;	+5,12
1.6	a) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliniumchlorid 2,42 g	intensiv-violett	unbehandelte Haare: +83,30;	-0,48;	+10,40
	b) 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd 2,10 g		Nach dem Färben: +24,02;	+49,64;	-8,16

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Nr.	a) Verbindung (I) enthaltende Komponente (a) b) Aldehydhaltige Komponente (b)	Farbton nach dem Färben	Farbmeßwerte		
			L	a	b
1.7	a) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium bromid 2,93 g	intensiv- rotbraun	unbehandelte Haare: +83,30;	-0,48;	+10,40
	b) 3,4-Dihydroxy-benzaldehyd 0,80 g,		Nach dem Färben: +19,86;	+16,36;	+3,51
	3-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd 0,88 g,				
	1-(2-Hydroxyethyl)amino-2-nitro-4- [di(2-hydroxyethyl)amino]-benzol (HC Blue No. 2) 2,00 g				18

Beispiele 2.1 bis 2.2: Haarfärbemittel**Verbindung (I) enthaltende Komponente (a)**

1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliniumchlorid	2,42 g
6-O-Palmitoyl-L-ascorbinsäure	0,30 g
Cetylstearylalkohol	12,00 g
Laurylethersulfat 28 %ig	10,00 g
Ethanol	23,0 g
Wasser, vollentsalzt	ad 100,0 g

Der Cetylstearylalkohol wird bei 80 °C geschmolzen. Das Laurylethersulfat wird mit 85 % des Ethanols und 95 % des Wassers auf 80 °C erhitzt und zum geschmolzenen Cetylstearylalkohol gegeben und gerührt bis sich eine Creme ergibt. Bei Raumtemperatur wird das 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliniumchlorid mit dem restlichen Wasser und Alkohol und mit der 6-O-Palmitoyl-L-ascorbinsäure versetzt, zugegeben. Der pH-Wert der Creme wird mit 10 %iger wässriger NaOH auf 12,0 eingestellt.

Aldehydhaltige Komponente (b1)

4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd	1,76 g
Cetylstearylalkohol	12,00 g
Laurylethersulfat 28 %ig	10,00 g
Ethanol	23,0 g
Wasser, vollentsalzt	ad 100,0 g

Aldehydhaltige Komponente (b2)

4-Hydroxy-benzaldehyd	1,416 g
Cetylstearylalkohol	12,00 g
Laurylethersulfat 28 %ig	10,00 g
Ethanol	23,0 g
Wasser, vollentsalzt	ad 100,0 g

Der Cetylstearylalkohol wird bei 80 °C geschmolzen. Das Laurylethersulfat wird mit 85 % des Ethanols und 95 % des Wassers auf 80 °C erhitzt und zum geschmolzenen Cetylstearylalkohol gegeben und gerührt bis sich eine Creme ergibt. Bei Raumtemperatur wird der Aldehyd, mit dem restlichen Wasser und Alkohol versetzt, zugegeben. Der pH-Wert der Creme (b1) bzw. (b2) wird mit 10 %iger wässriger Milchsäure auf 4,0 eingestellt.

5 g der das 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliniumchlorid enthaltenden Komponente (a) werden mit 5 g der aldehydhaltigen Komponente (b1) bzw. (b2) vermischt. Das erhaltene gebrauchsfertige Haarfärbemittel wird auf gebleichte hellbraune Haare aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser gespült und sodann getrocknet.

Beim sich anschließenden Waschtest werden die gefärbten Strähnen jeweils 5mal mit einem Shampoo gewaschen, mit Wasser gespült und getrocknet. Nach jedem Waschvorgang werden die L*a*b*-Werte bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt

Die in den vorliegenden Beispielen angegebenen $L^*a^*b^*$ -Farbmesswerte wurden mit einem Farbmessgerät der Firma Minolta, Typ Chromameter II, unter Standardbedingungen ermittelt.

Hierbei steht der L-Wert für die Helligkeit (das heißt je geringer der L-Wert ist, umso größer ist die Farbintensität), während der a-Wert ein Maß für den Rotanteil ist (das heißt je größer der a-Wert ist, umso größer ist der Rotanteil). Der b-Wert ist ein Maß für den Blauanteil der Farbe, wobei der Blauanteil umso größer ist, je negativer der b-Wert ist.

Alle Prozentangaben in der vorliegenden Anmeldung stellen, sofern nicht anders angegeben, Gewichtsprocente dar.

Tabelle 2: Färbe-Resultate und Waschstabilität

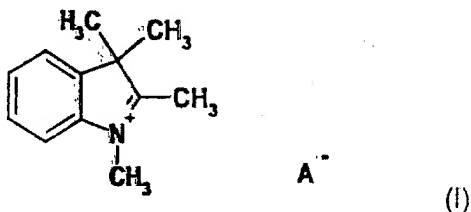
Nr.	a) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliniumchlorid enthaltende Komponente (a) b) Aldehydhaltige Komponente (b1) bzw. (b2)	Farbton nach dem Färben		Farbmeßwerte	
		L	a	b	
2.1	a) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliniumchlorid 2,42 g	Vor dem Färben:	60,31;	+11,53;	+31,63
	b1) 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd 1,76 g	Nach dem Färben:	27,60;	+49,86;	+7,56
		Nach 1x Waschen:	28,44;	+49,48;	+6,63
		Nach 2x Waschen:	28,24;	+49,14;	+5,55
		Nach 3x Waschen:	28,66;	+49,78;	+5,47
		Nach 4x Waschen:	28,27;	+49,25;	+6,39
		Nach 5x Waschen:	28,16;	+49,15;	+6,34

Tabelle 2: (Fortsetzung)

Nr.	a) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliniumchlorid enthaltende Komponente (a) b) Aldehydhaltige Komponente (b1) bzw. (b2)	Farbton nach dem Färben		Farbmeßwerte	
		L	a	b	
2:2	a) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliniumchlorid 2,42 g b2) 4-Hydroxybenzaldehyd 1,41 g	intensiv-orange	Vor dem Färben: 80,31; +11,83	+31,63	23
			Nach dem Färben: 40,74; +55,06;	+34,51	
			Nach 1x Waschen: 39,86; +54,07;	+31,17	
			Nach 2x Waschen: 39,54; +53,48;	+29,91	
			Nach 3x Waschen: 40,54; +53,43;	+31,95	
			Nach 4x Waschen: 39,39; +52,29;	+28,72	
			Nach 5x Waschen: 39,75; +51,24;	+29,67	

Schutzansprüche

1. Mittel zur Färbung von Fasern, das durch Vermischen zweier Komponenten erhalten wird, dadurch gekennzeichnet, daß die eine Komponente (Komponente (b)) mindestens eine Carbonylverbindung enthält und die andere Komponente (Komponente (a)) ein 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-Salz der Formel (I) enthält,



in der A⁻ gleich Chlorid oder Bromid ist

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonylverbindung ausgewählt ist aus Vanillin, Isovanillin, 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxybenzaldehyd, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-Dimethylaminozimtaldehyd, 2-Hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 4-Dimethylamino-1-naphthaldehyd, 4'-Hydroxy-biphenyl-1-carbaldehyd, 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd, 2,4-Dihydroxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, 2,5-Dihydroxybenzaldehyd, 2,3,4-Trihydroxybenzaldehyd, 3,4,5-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4,6-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4-Dimethoxybenzaldehyd, 2,3-Dimethoxybenzaldehyd, 2,5-Dimethoxybenzaldehyd, 3,5-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxybenzaldehyd, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd, Indol-3-carbaldehyd, Benzol-1,4-dicarbaldehyd, 4-Ethoxybenzaldehyd, 2-Methyl-1,4-naphthochinon, 4-Carboxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-3-methoxyzimtaldehyd, 3-Methoxy-4-(1-pyrrolidiny)-benzaldehyd, 4-Diethylamino-3-methoxybenzaldehyd,

2-Nitrobenzaldehyd, 3-Nitrobenzaldehyd, 4-Nitrobenzaldehyd und 3,5-Dimethoxy-4-hydroxymandelaldehyd.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-Salz der Formel (I) in der Komponente (a) in einer Menge von 0,02 bis 20 Gewichtsprozent enthalten ist.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonylverbindung in der Komponente (b) in einer Menge von 0,02 bis 20 Gewichtsprozent enthalten ist.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-Salz der Formel (I) und die Carbonylverbindung in dem gebrauchsfertigen Mittel jeweils in einer Menge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent enthalten sind.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die durch Vermischen der Komponenten (a) und (b) erhaltene gebrauchsfertige Zubereitung einen pH-Wert von 3 bis 11 aufweist.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich direktziehende Farbstoffe enthält.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Haarfärbemittel ist.